


LOWLY HYGROSCOPIC, SULFUR-CONTAINING URETHANE RESIN

Patent Number: JP63245421
Publication date: 1988-10-12
Inventor(s): SASAGAWA KATSUYOSHI; others: 02
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent:  JP63245421
Application Number: JP19870077623 19870401
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G18/30; C08G18/52
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To obtain the title lowly hygroscopic, thermosetting resin, by the cast polymerization of a specified polyisocyanate compound and a polythiol compound.

CONSTITUTION:A polyisocyanate compound (A) having m ($m \geq 2$) NCO groups in the molecule (e.g., isophorone diisocyanate) and a polythiol compound (B) having n ($n \geq 2$) SH groups in the molecule [e.g., pentaerythritol tetrakis(3- mercaptopropionate)] are selected so that the value of $m+n$ may be equal to 5 or greater and that the molar ratio between the functional groups, NCO/SH, may be 0.5-3.0, and the selected compounds are cast polymerized at 30-120 deg.C for 3-48hr in the presence of, optionally, 0.01-1.0wt.% polymerization catalyst and 10-5,000ppm of a mold release.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-245421

⑮ Int. Cl.⁴

C 08 G 18/30
18/52

識別記号

NDS
NEH

庁内整理番号

7602-4J
7602-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 低吸湿性含硫ウレタン樹脂

⑯ 特 願 昭62-77623

⑰ 出 願 昭62(1987)4月1日

⑱ 発 明 者 笹 川 勝 好 神奈川県横浜市港北区新吉田町1510

⑲ 発 明 者 金 村 芳 信 神奈川県鎌倉市台4-5-45

⑳ 発 明 者 今 井 雅 夫 神奈川県横浜市瀬谷区橋戸1-11-10

㉑ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

低吸湿性含硫ウレタン樹脂

2. 特許請求の範囲

1) 1分子中に m ヶ(m は2以上の整数)のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と、1分子中に n ヶ(n は2以上の整数)のチオール基を有するポリチオール化合物とを、 $m+n$ の値が5以上になるように選択し、これらポリイソシアネート化合物とポリチオール化合物とを注型重合させて得られる架橋構造を有する低吸湿性含硫ウレタン樹脂。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、吸湿性の低い熱硬化性の含硫ウレタン樹脂に関する。

(従来の技術)

近年、ウレタン樹脂は、弾力性に富み、対摩耗性、抗張力、引裂き抵抗が高く、酸堿やオゾンに強いなどの長所を有することから、エラストマー

の型で自動車のバンパーや機械部品として広く用いられている。

またウレタン樹脂は本質的には透明性を有しているが、ポリメタクリレート樹脂やポリカーボネート樹脂と比べ、吸湿性が大きいと、ソリやクラック発生を惹起し易く、車輛の窓、照明カバー、看板などの用途に欠くことのできないハードコート剤による処理が不可能なため、これら用途に使用されていないのが現状である。

(発明が解決しようとする問題点)

このような状況に鑑み、本発明の課題は透明性を維持し、かつ吸湿性の小さいポリウレタン樹脂を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

上記課題を解決するため、本願発明者らは鋭意検討した。

従来、ポリウレタン樹脂の吸湿性を改良するため、主として原料のポリオールの構造を工夫する方法が試みられているが、最も吸湿性の少ない市販の熱可塑性ポリウレタンエラストマーにおいて

も、室温において0.5~1.0重量%の水分を含んでおり、成形前に予備乾燥しないと成型品は発泡しやすく、物性低下をきたす。この傾向は熱硬化性ポリウレタン樹脂においても同様であり、トリメチロールプロパンなどの三次元架橋を賦与するようなポリオールを用いても吸湿性の問題は改良されない。

本発明者らは、鋭意検討の結果、ポリオールをポリチオールに置き替え、しかも三次元架橋を賦与する工夫をすることにより、ウレタン樹脂の吸湿性が飛躍的に低くなり、通常のシリコン系ハードコーティング剤でも表面加工が可能になることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は1分子中にmケ(mは2以上の整数)のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と、1分子中にnケ(nは2以上の整数)のチオール基を有するポリチオール化合物とを、m+nの値が5以上になるように選択し、これらポリイソシアネート化合物とポリチオール化合物とを注型重合させて得られる架橋構造

ネット、トリジンジイソシアネートおよびトリフェニルメタントリイソシアネートなどの芳香族に直接イソシアネート基が結合したポリイソシアネート、キシレンジイソシアネート、メシチレントリイソシアネートおよびビス(α, α'-ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼンなどの芳香族にイソシアネートメチン基の状態が結合したポリイソシアネートなどが挙げられる。これらの化合物の中で、含硫ウレタン樹脂として耐候性、特に経時的に黄色に着色する傾向の小さい脂肪族または脂環族ポリイソシアネートおよび芳香族にイソシアネートメチレン基の状態が結合したポリイソシアネートが好ましい。

また、1分子中にnケ(nは2以上の整数)のチオール基を有するポリチオール化合物としては、ビス(2-メルカプトエチル)エーテル、1,2-エタンジチオール、1,4-ブタンジチオール、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトア

セートを有する低吸湿性含硫ウレタン樹脂である。

本発明の含硫ウレタン樹脂が低吸湿性を有する理由は必ずしも明らかでないが、通常のウレタン

結合 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ -\text{N}-\text{C}-\text{O}- \end{array}$ に比べ、チオカーバメート結

合 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ -\text{N}-\text{C}-\text{S}- \end{array}$ が水との親和力が小さく、かつ三次元架橋を有するために、水分子が樹脂内に入り込むのが阻止されたためと推定される。

本発明に用いる1分子中にmケ(mは2以上の整数)のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ジイソシアネートシクロヘキサン、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、ビレクロヘプタントリイソシアネートおよびリジンイソシアネート-β-イソシアネートエチルエステルなどの脂肪族または脂環族ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシア

ロビオネート)、2,2-ジメチルプロパンジオールビス(2-メルカプトアセテート)、2,2-ジメチルプロパンジオールビス(3-メルカプトプロビオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロビオネート)、トリメチロールエタントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールエタントリス(3-メルカプトプロビオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロビオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトアセテート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロビオネート)、1,2-ジメルカプトベンゼン、4-メチル-1,2-ジメルカプトベンゼン、3,6-ジクロロ-1,2-ジメルカプトベンゼン、3,4,5,6-テトラクロロ-1,2-ジメルカプトベンゼン、キシレンジチオール、1,3,5-トリリス(3-メルカプトプロピル)イソシアネートなど

が挙げられる。

本発明の樹脂では、1分子中に m ケ(m は2ケ以上の整数)のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と、1分子中に n ケ(n は2以上の整数)のチオール基を有するポリチオール化合物とを、 $m+n$ の値が5以上になるように選択して組合せる。また、ポリイソシアネート化合物とポリチオール化合物は、その使用割合が NCO/SH の官能基のモル比率として、0.5~3.0の範囲、好ましくは0.5~1.5の範囲となるように使用する。

また、本発明の樹脂において、ポリイソシアネートとポリチオールのウレタン化重合反応を促進するためにジブチルチンジラウレートやジメチルチンクロライドなどの重合触媒を0.01~1.0重量%を加えてもよい。

また、本発明において、注型重合後に成型物が鑄型より容易に離型するように、鑄型表面を予めワックス、シリコンまたはフッ素系の外部離型剤で処理しておくか、あるいはポリイソシアネー

み、クランプで両側から締め付けた鑄型、または用途に応じた鑄型の金属製の鑄型の中に注入したのち、加熱重合炉の中に入れ加熱重合を行ったのち、冷却して、所望の含硫ウレタン樹脂の成型物を得ることができる。この注型重合の所要時間は使用するポリイソシアネートとポリチオールの種類と加熱温度により異なるが、通常30~120℃、3~48時間である。

(効果)

本発明のポリイソシアネートとポリチオールを注型重合して得られる含硫ウレタン樹脂は、その吸湿率が、従来のポリウレタン樹脂と較べ飛躍的に低下し、かつ変形温度も向上した。したがって、本発明の低吸湿性ウレタン樹脂は車輛の窓、照明カバーなどのグレージング用途に使用しうる極めて有用な樹脂である。

(実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に示す。

なお、実施例中の部は重量部を示す。

実施例1

トとポリチオールの混合物に予め、シリコン系またはフッ素系のノニオン界面活性剤、アルキル第4級アンモニウム塩などのカチオン界面活性剤または酸性磷酸エステルなどのアニオン界面活性剤を内部添加型の離型剤として加えておくことが望ましく、その添加量は混合物全体の10~5000ppmが望ましい。

さらに、本発明の含硫ウレタン樹脂の耐候性を改良するため、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、ケイ光染料などの添加剤を必要に応じて適宜加えてもよい。

本発明の樹脂による車輛の窓などに用いる厚いものの透明板や照明カバーなどのように特殊な型の樹脂成型物を得るには以下のように行う例が挙げられる。

すなわち、ポリイソシアネートとポリチオールの混合物に必要なに応じて重合触媒、内部添加型離型剤、紫外線吸収剤を加えて均一液にしたのち、この液をエチレン-酢ビコポリマーやポリ塩化ビニールをスペーサーに用いて2枚のガラス板で挟

2枚の5mm厚のガラス板の周辺にポリ塩化ビニール製のスペーサーを入れ、クランプでしっかりと絞めつけたのち、この鑄型の中に、イソホロンジイソシアネート 223部(0.1モル)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート) 244部(0.5モル)、ジブチルチンジラウレート 0.5部(0.0008モル)およびジオクチルアシッドフォスフェート 0.5部(0.0024モル)の混合液を注入し、重合用熱風炉の中で45℃から110℃まで24時間かけて昇温加熱重合を行ったのち、冷却し鑄型から離型して無色透明の含硫ウレタン樹脂製の板を得た。この板を再び熱風炉に入れて120℃、2時間加熱したのち徐冷して重合時の光学歪みを除去した。この板の吸水率(ISO R628法すなわち試験片を23℃の蒸留水に24時間浸漬したのち、直ちに重量測定して、その増量を見る方法による)は0.11重量%であった。また、この板の鉛筆硬度(JIS K-5400法による)はHであった。またこの板の変形温度(ASTM D648法による)は128℃であった。この板をイソプロパノールを用いて洗浄

したのち、シリコン系ハードコーティング剤 * X-12-2321A * (信越化学工業株式会社製) の液に浸漬したのち、ゆっくり引上げ、110℃で3時間加熱硬化を行ったのち徐冷した。得られた板の表面は6Hを示した。

実施例 2

5mm厚のガラス板と3mm厚の銅板(SUS 304)の周辺にポリ塩化ビニル製のスペーサーを入れ、クランプでしっかりと絞めつけたのち、この鑄型の中に4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 194部(1.0モル)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)228部(0.67モル)、ジブチルチンジラウレート 0.5部(0.0008モル)および「ユニダイン DS-401」(ダイキン工業株式会社製)0.5部の混合物を注入し、重合用熱風炉の中で45℃から110℃まで24時間かけて昇温加熱重合を行ったのち、冷却し鑄型から離型して無色透明の含硫ウレタン樹脂製の板を得た。この板を再び熱風炉に入れて120℃、2時間加熱したのち徐冷して重合時の光学歪みを除去した。こ

の板の吸水率は0.09重量%であった。また、この板の鉛筆硬度はHであった。またこの板の変形温度は115℃であった。この板をイソプロパノールを用いて洗浄したのち、シリコン系ハードコーティング剤 * X-12-2321A * (信越化学工業株式会社製) の液に浸漬したのち、ゆっくり引上げ、110℃で3時間加熱硬化を行ったのち徐冷した。得られた板の表面は5Hを示した。

実施例 3 ~ 9

実施例 1 と同様にして表-1に示す組成で含硫ウレタン樹脂製の板を作成した。この樹脂板の性能を表-1に示す。

比較例 1 ~ 3

実施例 1 と同様にして表-1の組成で含硫ウレタン樹脂製の板を作成した。得られた板の性能を表-1に示す。

表-1

	ポリイソシアネート (モル)	ポリチオール (モル)	外 観	屈折率	比 重	吸水率 (%)	変形温度 (℃)	鉛筆硬度	
								コート前	コート後
実施例 1	イソホロンジイソシアネート (1.0)	ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート) (0.5)	無色透明	1.57	1.31	0.11	128	H	6H
2	4,4'-ジシクロヘキシルメタンジ イソシアネート (1.0)	トリメチロールプロパントリス(2- メルカプトアセテート) (0.67)	"	1.56	1.28	0.09	119	H	5H
3	1,4-ビス(イソシアネートメチル) シクロヘキサン (0.8) トリレンジイソシアネート (0.2)	ジペンタエリスリトールヘキサキス (3-メルカプトプロピオネート) (0.33)	"	1.58	1.31	0.14	112	H	5H
4	2,4-ジイソシアネート-1-メチル シクロヘキサン (0.8) ヘキサメチレンジイソシアネート (0.2)	1,3-キシリレンジチオール (0.50) 1,3,5-トリス(3-メルカプトプロ ピル)イソシアネート (0.34)	"	1.59	1.30	0.10	108	H	5H
5	イソホロンジイソシアネート (1.0)	2,4,5,6-テトラクロロ-1,3-ビス (メルカプトメチル)ベンゼン (0.50) ペンタエリスリトールテトラキス (2-メルカプトアセテート) (0.15)	"	1.61	1.39	0.07	127	2H	6H
6	リジンイソシアネート-β-イソシ アネートエチルエステル (1.0)	1,3,5-トリス(3-メルカプトプロ ピル)イソシアネート (0.67)	"	1.58	1.30	0.15	105	H	5H
7	1,3-キシリレンジイソシアネート (0.5) 1,4-キシリレンジイソシアネート (0.5)	ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート) (0.5)	"	1.60	1.34	0.06	108	H	6H
8	1,4-ビス(α,α-ジメチルイソ シアネートメチル)ベンゼン (1.0)	ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート) (0.5)	"	1.57	1.33	0.08	112	H	6H
9	イソホロンジイソシアネート (1.0)	1,3,5-トリス(3-メルカプトプロ ピル)イソシアネート (0.67)	"	1.55	1.36	0.10	130	H	6H
比較例 1	イソホロンジイソシアネート (1.0)	1,3-キシリレンジチオール (1.0)	"	1.59	1.28	0.35	78	HB	密着性 なし
2	1,3-キシリレンジイソシアネート (0.5) 1,4-キシリレンジイソシアネート (0.5)	エチレングリコール(2-メルカプト プロピオネート) (1.0)	"	1.53	1.31	0.88	67	HB	コート時 溶解
3	* パラブレン22S * (日本エラストラン製 ポリエステル系ポリウレタン)		不透明	-	1.21	1.23	常温でゴ ム状	-	-

(発明の効果)

本発明の樹脂は、実施例および比較例に明らかのように、吸水率が0.02~0.20重量%と低く、これは比較例に示す樹脂の吸水率が0.35以上であるのに比べて低く、低吸湿性の樹脂である。

また、これらの含硫ウレタン樹脂成形物は、通常のハードコーティング剤で処理したハードコート膜との密着性も良好である。

特許出願人 三井東圧化学株式会社